

Comité scientifique et technique du caoutchouc
CSTC - IRCA/CIRAD Procès-verbal de la 15ème
réunion tenue à Paris le 14 mars 1990
IRCA/CIRAD



Institut de Recherches sur le Caoutchouc

*Département du Centre de Coopération Internationale
en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD)
42, rue Scheffer 75116 Paris (France) - Tél. : (1) 47.04.32.15*

Télex : 620871 INFRANCA PARIS

MODIFICATION PAR LE CAOUTCHOUC LIQUIDE DE LA VISCOSITE EN MASSE DU CAOUTCHOUC AU COURS DE SA MISE EN OEUVRE

H. de Livonnière - Dr J.L. Leblanc

Le présent document est un résumé d'une communication présentée par le Dr Jean Leblanc au cours de la conférence internationale d'Abidjan sur le développement des applications du caoutchouc naturel liquide.

INTRODUCTION

La "modification de la viscosité en masse" (bulk viscosity modification) est un concept original développé par le Dr Leblanc à l'occasion de travaux fondamentaux en rhéologie du caoutchouc.

Il précise qu'un matériau, polymère liquide, compatible avec l'élastomère mis en oeuvre, interfère avec les enchevêtrements des chaînes polymériques de façon à induire, au cours de l'écoulement, une diminution des effets élastiques, un changement des conditions de glissement avec, comme conséquences, une augmentation du débit de l'extrudeuse (à contrainte ou pression équivalente), un meilleur aspect du profilé obtenu et un moindre gonflement à la filière.

Pour répondre à la qualité de "modificateur de viscosité en masse" (Bulk Viscosity Modifier ou BVM), un adjuvant doit :

- être totalement compatible avec l'élastomère,
- avoir une structure d'oligomère linéaire,
 - avoir un poids moléculaire inférieur ou équivalent au poids moléculaire critique de l'élastomère; un élastomère avec une masse moléculaire en nombre d'environ 5000 se comportera comme un modificateur de viscosité en masse de la plupart des caoutchoucs d'usage général (NR, SBR, EDPM et BR, soit plus de 75 % de la consommation totale en élastomères),
- être covulcanisable avec l'élastomère.

Le caoutchouc liquide obtenu par dépolymérisation du caoutchouc naturel (selon le procédé développé par l'IRCA), présente les caractéristiques d'un modificateur de viscosité en masse.

L'intérêt du caoutchouc liquide comme BVM a été mis en évidence à différentes étapes de la mise en oeuvre :

- mélangeage,
- rhéométrie capillaire,
- extrusion.

MÉLANGEAGE DES CAOUTCHOUCS

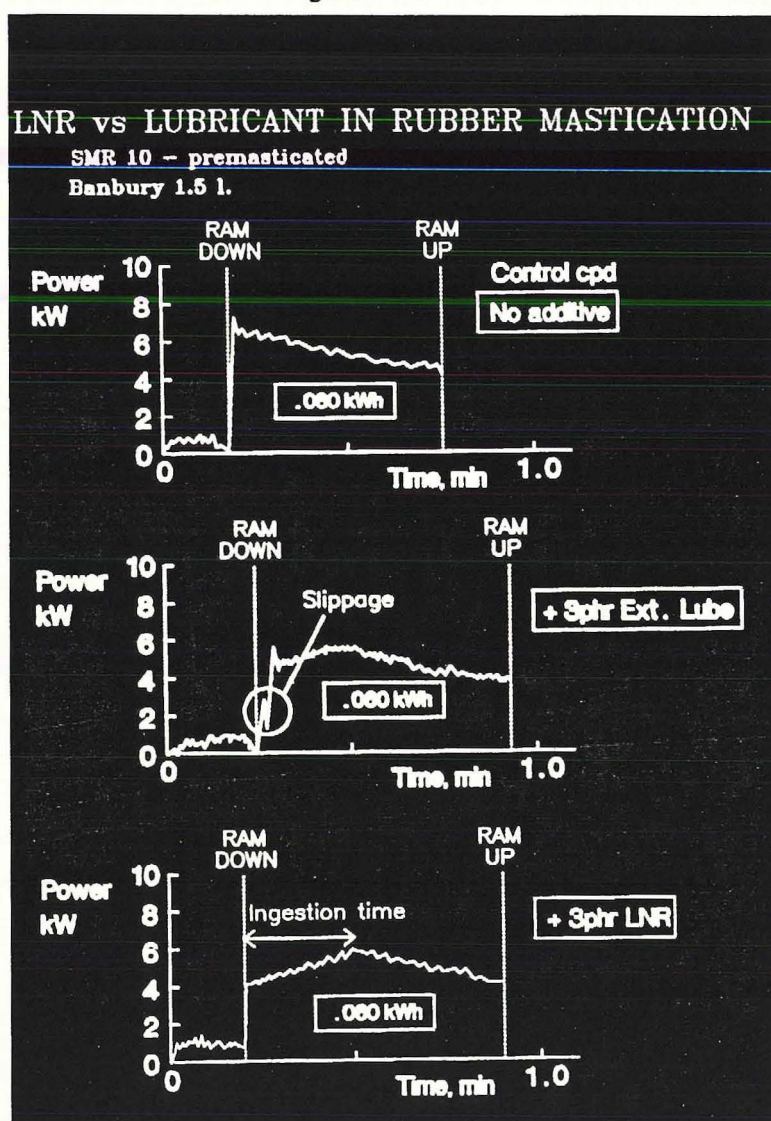
1. Malaxage du caoutchouc naturel dans un mélangeur interne à énergie constante dans trois formulations :

témoin,
3 pcc (ppc : pour cent de caoutchouc) acide gras,

- 3 pcc LNR.

Un LNR ($M_n = 4600$) a été comparé avec un lubrifiant externe (mélange d'acide gras) au cours de la première étape d'une procédure de mélange standard, avec un mélangeur interne à rotors tangentiels (Banbury BR), équipé d'un intégrateur de puissance. Cette première étape consistait à malaxer le caoutchouc (SMR 10) jusqu'à ce que l'intégrateur de puissance indique 0,060 kWh. La figure 44 montre les différences de comportement importantes par rapport au malaxage du caoutchouc sans additif. La courbe de puissance enregistrée avec le caoutchouc seul a une allure typique, avec un pic initial suivi d'une diminution rapide de la puissance consommée. En présence de 3 ppcc de lubrifiant externe, il y a un retard du pic de puissance dû à des phénomènes de glissement. En présence du LNR (3 pcc), la montée en puissance suit instantanément la fermeture de la chambre du mélangeur par le piston, mais le pic est plus faible et décalé d'un temps qui correspond à l'ingestion de l'additif par le caoutchouc.

Figure 44



2. Réduction de l'énergie de mélangeage

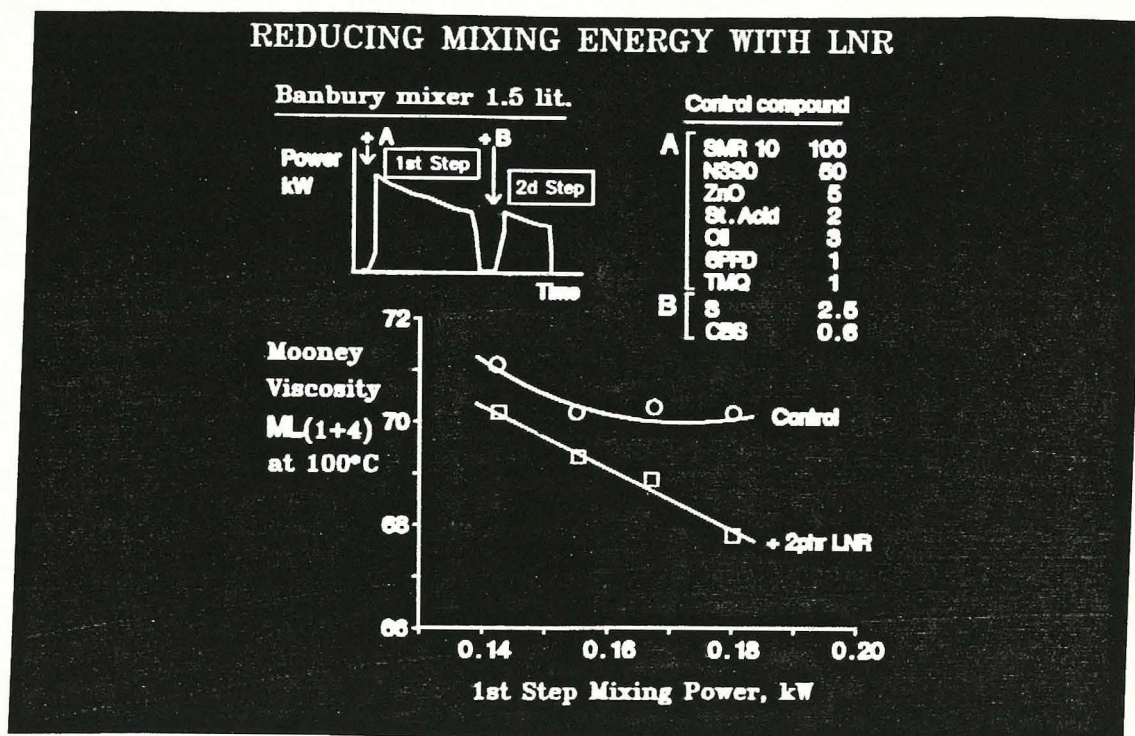
Dans une autre série d'expériences, on a préparé des mélanges de caoutchouc naturel (SMR 10 - 50 ppcc N330) dans un Banbury de 1,5 litres, selon un cycle en deux étapes contrôlé à

l'énergie. La procédure était la suivante :

Opérations	Puissance consommée (kWh)	
- Introduction des ingrédients	0	
- Dépoussiérage et addition des agents de vulcanisation	0,18	
- Décharge	0,25	

Des mélanges identiques ont été préparés en réduisant la consommation énergétique dans la première étape de 7, 14 et 21 %. Les mêmes essais ont ensuite été réalisés en ajoutant 2 parts de LNR (Mn = 5300). La viscosité des mélanges est mesurée au rhéomètre Mooney à 100 °C. Les résultats sont repris dans la figure 45. A niveau d'énergie de mélangeage équivalent, l'addition de LNR diminue la viscosité de deux points. En outre, la viscosité du mélange modifié dépend étroitement de la puissance consommée, au point que l'on peut obtenir un mélange de même viscosité en réduisant l'énergie de mélangeage de quelque 20 %.

Figure 45



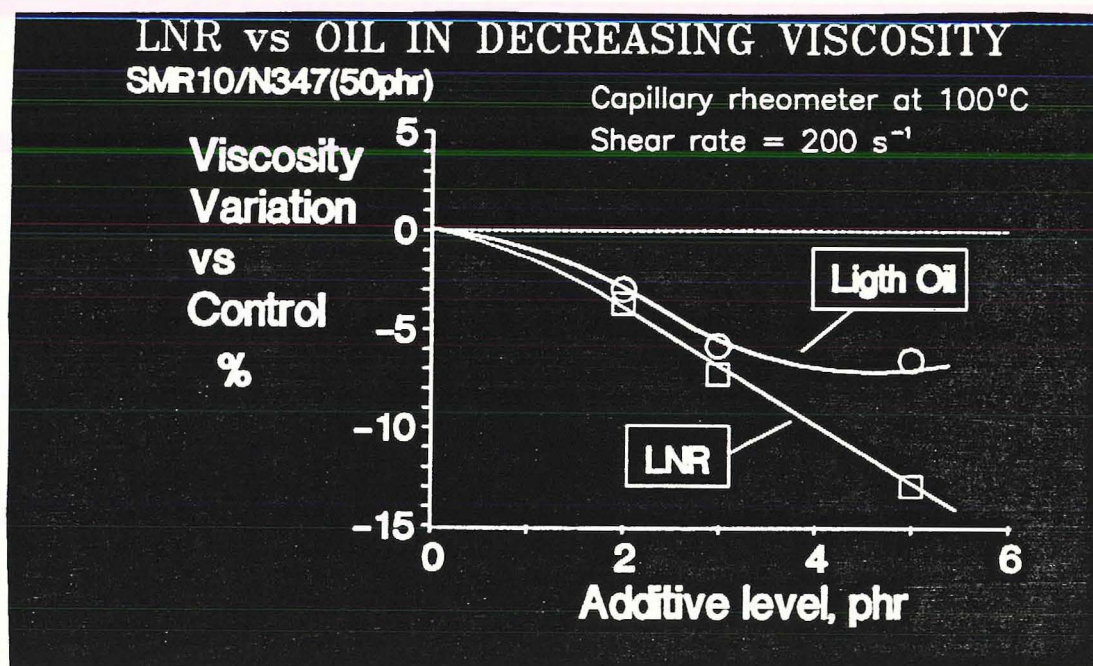
Dans le cas de formulation ne présentant pas de difficultés majeures de mélangeage, les modificateurs de viscosité en masse comme le LNR permettent d'envisager des économies énergétiques substantielles par l'adaptation des procédures. Cependant, le potentiel probablement le plus intéressant de cette classe d'additifs réside dans la possibilité de préparer des formulations

difficiles, voire impossibles à mélanger ; par exemple, des mélanges de haute dureté à taux d'huile minimum, ou encore des mélanges avec des quantités importantes de noir très structurés.

RHÉOMÉTRIE CAPILLAIRE

La figure 46 montre la variation de viscosité d'un mélange de caoutchouc naturel en fonction du taux de LNR (Mn = 5600). La diminution de viscosité est proportionnelle au taux de LNR, sur la totalité du domaine de vitesse de cisaillement considéré, de l'ordre de -3 % pour 2 parts de LNR, jusque -13 % pour 5 parts. Par ailleurs, l'effet du LNR a été comparé avec celui d'une huile paraffinique. Les résultats obtenus correspondent tout à fait aux prédictions des modèles proposés pour l'action des additifs de mise en oeuvre. Ainsi, tandis que la viscosité (vraie) diminue continuellement avec des teneurs croissantes en LNR, on observe que l'huile n'a plus d'effet lorsque sa concentration excède 3 parts.

Figure 46



EXTRUSION

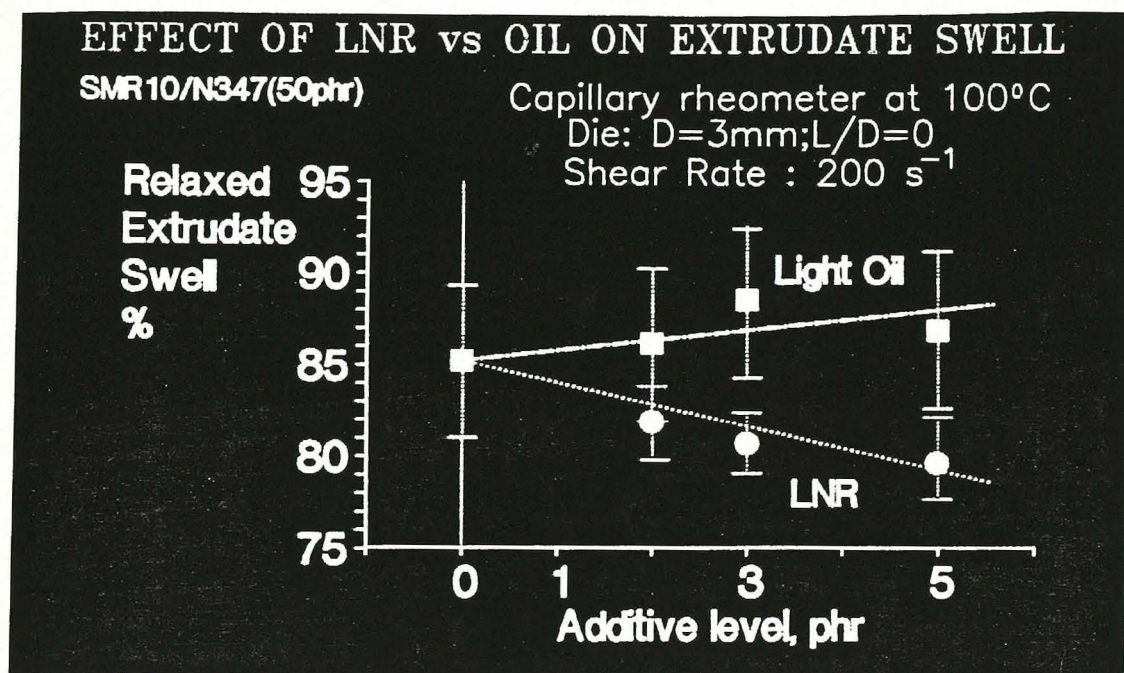
sur rhéomètre capillaire

Des essais ont été réalisés avec des mélanges de caoutchouc préparés avec des niveaux variés

de LNR ($M_n = 5600$) ou d'huile paraffinique. Des filières de 3 mm de diamètre et de rapports L/D différents ont été employées pour évaluer les pertes de charge à l'entrée, à différentes vitesses de cisaillement. Le gonflement de l'extrudat a été mesuré à la sortie d'une filière de longueur nulle. Les résultats obtenus montrent que la chute de pression à l'entrée des filières augmente avec la teneur en lubrifiant (huile paraffinique), tandis qu'elle diminue avec des taux croissants de LNR. En accord avec cet effet, le gonflement de post-extrusion (à débit constant) augmente avec la concentration en huile et diminue avec la teneur en LNR, ainsi que le montre la figure 47 :

- une diminution nette de la viscosité, proportionnelle à la concentration en additif,
- une diminution de pression d'extrusion à débit constant,
- un gonflement de post-extrusion moindre (ou en tous cas inchangé),
- une diminution de la température de l'extrudat.

Figure 47



Inversement, un lubrifiant donnera au mieux un effet mineur sur la viscosité, une température et un gonflement de l'extrudat plus élevé.

CONCLUSION

Le caoutchouc naturel liquide correspond à la définition théorique d'un modificateur de viscosité en masse des élastomères diéniques, lorsque son poids moléculaire en nombre est de l'ordre de 5 000. L'évaluation des performances du LNR comme additif de mise en oeuvre donne des résultats encourageants, en accord avec les prédictions de la théorie. En exploitant convenablement les propriétés du caoutchouc naturel liquide, il serait possible de réaliser des économies importantes quant à la consommation énergétique des processus de mélangeage, d'augmenter les débits d'extrusion